Über die Einwirkung
von
Cyankalium auf Phtalid
bei
höherer Temperatur.

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
einer
hohen naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
vorgelegt von

Hans Gaar
aus Regensburg.

ACAD. LUGDUNAT. BIBL.

Würzburg.
C. J. Becker's Universitäts-Buchdruckerei.
1904.

Von der Fakultät angenommen den 4. März 1904.

Meiner lieben Mutter

und dem Andenken

meines teuren Vaters

in Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Untersuchungen wurden auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. *Wilh. Wislicenus* im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg begonnen und im chemischen Institut der Universität Tübingen beendigt.

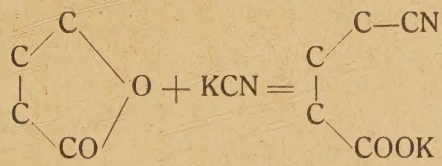
Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. *Wilh. Wislicenus*

für das mir stets erwiesene Wohlwollen und für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

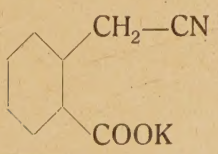
Einleitung.

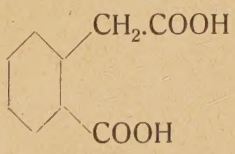
Vor etwa 18 Jahren hat *W. Wislicenus*[1]) gezeigt, dass Lactone beim Zusammenschmelzen mit Cyankalium dieses unter Aufspaltung des Lactonringes zu addieren vermögen im Sinne der folgenden Formulierung:



Es entstehen dabei die Kalisalze von O-Cyancarbonsäuren, welche leicht zu γ-Dicarbonsäuren verseift werden können.

Am leichtesten erfolgt die Reaktion beim Phtalid, aus dem man das Kalisalz der Bencylcyanid-O-Carbonsäure und die Homophtalsäure gewinnt.





[1]) Ann. 101. [1886]

Es ist notwendig, das Gemisch von Cyankalium und Phtalid 3—4 Stunden auf etwa 180° zu erhitzen. Geht man aber in der Versuchsdauer oder der Temperatur höher, so tritt eine neue Reaktion ein, welche bisher noch nicht aufgeklärt war.

W. Wislicenus gibt (a. a. O. S. 110 ff.) eine kurze Beschreibung oder Reaktion, bei welcher ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Kalisalz von der Zusammensetzung $C_{18}H_{11}N_2O_3K$ oder $C_{18}H_{13}N_2O_3K$ und daraus die Säure $C_{18}H_{12}N_2O_3$ oder $C_{18}H_{14}N_2O_3$, sowie ihre Silbersalze gewonnen worden sind. Weiter hat *W. Wislicenus* festgestellt, dass die Säure weder durch Kochen mit Natronlauge noch mit Salzsäure verändert wird. Der Stickstoff scheint also weder Amid- noch Cyan-Stickstoff zu sein.

Ich übernahm die Aufgabe, die Natur dieser Substanz aufzuklären und gebe im Folgenden Bericht über die ausgeführten Untersuchungen.

Theoretischer Teil.

Die Analysen der neuen Säure hatten keine völlige Entscheidung zwischen den beiden Formeln $C_{18}H_{14}N_2O_3$ und $C_{18}H_{12}N_2O_3$ gebracht. Wenn man aber in Betracht zieht, dass bei dem gewöhnlichen Verfahren der Verbrennungsanalyse einige Zehntel Prozente zu wenig Kohlenstoff und zuviel Wasserstoff und Stickstoff normaler Weise gefunden wird, so stimmen bereits die Zahlen von *W. Wislicenus* besser auf die Formel $C_{18}H_{12}N_2O_3$. Auch eine Reihe von Analysen, welche ich von Derivaten dieser Substanz ausgeführt habe, ergeben die letztere Zusammensetzung. Es sei hier z. B. auf die Analyse des Methylesters verwiesen.

Die Formel $C_{18}H_{12}N_2O_3$ lässt nun auch eine recht einfache Deutung der Reaktion zu, nach welcher sich der Körper bildet, wenn man annimmt, dass als Zwischenprodukt die Benzylcyanid-o-carbonsäure entstehe.

I. $2\ \underbrace{C_9H_7NO_2}_{\text{Benzylcyanid-o-carbonsäure.}} = C_{18}H_{12}N_2O_3 + H_2O.$

Richtiger ist es freilich, vom Kalisalz auszugehen, da ja dies allein in der Reaktionsschmelze vorhanden sein kann und zu schreiben:

II. $2\ C_9H_6O_2NK = C_{18}H_{10}O_3N_2K_2 + H_2O$.

Da man nun beim Versetzen mit Wasser das schwerlösliche Salz $C_{18}H_{11}O_3N_2K$ erhält, so muss hierbei wohl noch hydrolytische Spaltung des in der Schmelze vorhandenen (leicht löslichen?) Dikaliumsalzes angenommen werden.

III. $C_{18}H_{10}O_3N_2K_2 + H_2O = C_{18}H_{11}O_3N_2K + KOH$.

Hierfür spricht auch der von *W. Wislicenus* erwähnte Umstand, dass aus der alkalischen Mutterlauge beim Neutralisieren noch Monokaliumsalz ausfällt.

Es kann also als festgestellt gelten, dass wir es mit einer Säure $C_{18}H_{12}O_3N_2$ zu tun haben, welche ein neutrales Kaliumsalz $C_{18}H_{11}O_3N_2K$ und ein unbeständiges, in wässeriger Lösung hydrolytisch gespaltenes Dikaliumsalz $C_{18}H_{10}O_3N_2K_2$ gibt.

Was nun die Bildung dieser Substanz anbetrifft, so entsteht sie in der Tat aus reiner Benzylcyanid-o-carbonsäure, entweder, wenn man diese mit Cyankalium auf etwa 200°, oder das reine Kaliumsalz: $C_6H_4\begin{cases}CH_2—CN\\COOK\end{cases}$ auf über 230° erhitzt. Das ist aber der Vorgang, welcher durch Gleichung II (s. oben) dargestellt ist.

Für die Frage der Konstitution ist es vor allem nötig, festzustellen, ob eine echte Carbonsäure vorliegt, wofür zunächst nur die Existenz eines so beständigen Monokaliumsalzes spricht. Als weitere Be-

lege hierfür könnte die von mir festgestellte Tatsache angeführt werden, dass die Substanz ein Ammoniumsalz gibt und in einen Monoaethyl- und Monomethylester umgewandelt werden kann und zwar sowohl durch Einwirkung von Jodalkylen auf das Silbersalz, als auch durch Behandeln mit Alkoholen und Chlorwasserstoffgas.

Alle diese Eigenschaften zeigen aber eigentlich nur die stark saure Natur des Körpers an und sind auch bei Substanzen ohne Carboxylgruppe beobachtet worden.

Etwas gegen die Auffassung als einer Carbonsäure sprechen verschiedene andere Umstände. Beim Erhitzen auf 250° zersetzt sich die Säure ohne wesentliche Kohlensäureentwicklung. (Die Gewichtsabnahme betrug nur 0,8 %).

Das Ammoniumsalz verwandelt sich nicht in ein Amid, wenn man es in einer Ammoniakatmosphäre auf 240° erhitzt. An gewöhnlicher Luft trat Ammoniakabspaltung ein, sowie der Schmelzpunkt der Säure erreicht war.

Phenylhydrazin wirkt erst bei hoher Temperatur ein, ohne dass ein Säurehydrazid zu entstehen scheint.

Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid und Thionylchlorid führten die Säure zwar in ein chlorhaltiges Derivat über; dasselbe besitzt aber nicht die Eigenschaften eines Säurechlorids, sondern löst sich unverändert in Natronlauge mit gelber Farbe.

Es ist dadurch sehr zweifelhaft geworden, dass in dem Körper $C_{18}H_{12}O_3N_2$ eine echte Carbonsäure vorliegt.

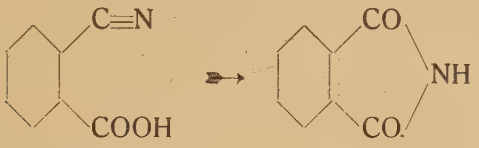
Da bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat lediglich Phtalsäure erhalten wurde, so gibt dieser Versuch, die Konstitution durch Abbau aufzuklären, auch keinen entscheidenden Aufschluss. Das Resultat ist übrigens fast selbstverständlich, indem Phtalsäure das eigentliche Ausgangsmaterial (zur Darstellung des Phtalid's) für den Aufbau ist, welches beim Abbau wieder zum Vorschein kommt.

Die oben erwähnte Beständigkeit der Verbindung gegen Salzsäure und Alkalien verhindert eine Spaltung durch diese sonst so wirksamen Reagentien. Die hierin zu Tage tretende auffällige Unangreifbarkeit des Stickstoffs legt aber einen anderen Gedanken nahe, dass nämlich derselbe Glied eines neuen Ringes geworden ist.

Den Schlüssel für eine befriedigende Formel lieferte nun eine Beobachtung, die beim Erhitzen der freien Benzylcyanid-o-carbonsäure gemacht worden ist. Während dieselbe als Alkalisalz oder bei Gegenwart von Cyankalium die beschriebene Kondensation zweier Molekule unter Wasseraustritt erleidet (s. Gleichung II), lagert sie sich beim Erhitzen in freiem Zustande einfach um, was man daran bemerkt, dass sie beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wieder erstarrt. Das Umwandlungsprodukt ist aber das bereits bekannte[1]) Homophtalimid und die Reaktion ist also folgende:

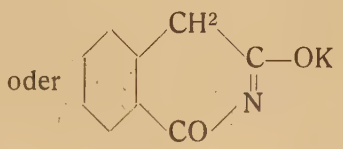
[1]) Vergl. Gautier, Ann. Chem. Pharm. 150, 193 [1869]. Colby, Dodge, Ann. Chem. Journ. XIII. 1 [1891]

Sie ist an sich nicht unbekannt und entspricht der Bildung von sekundären Säureamiden aus Nitrilen und Carbonsäuren und namentlich der Umlagerung von o-Cyanbenzoesäure in Phtalimid [1]).



o-Cyanbenzoesäure Phtalimid.

Auch bei der Cyankaliumschmelze des Phtalids bildet sich immer etwas Homophtalimid als Nebenprodukt, offenbar in der Form der Kaliumverbindung.

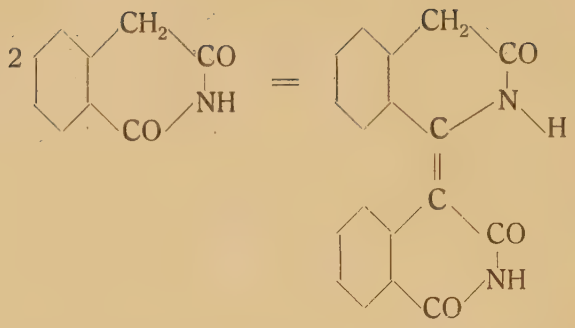


Nun liegt es auf der Hand, dass die Säure $C_{18}H_{12}N_2O_3$ durch Kondensation von 2 Molekulen Homophtalimid entstanden ist, zumal da *Gabriel* [2]) gefunden, dass es sich sehr leicht kondensiert, z. B. mit Benzaldehyd.

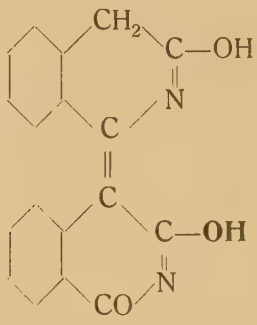
---

[1]) Rec. trav. chim. 11, 84 [1892]. Neuerdings hat sich auch W. König mit dieser Reaktion beschäftigt. Journ. f. prakt. Chem. 69, 1 [1904].

[2]) B. 20a, 1204 [1887].



Es ist sehr wohl möglich, dass ein solches Gebilde eine starke Säure ist, die in folgender tautomerer Form 1 oder 2 Aequivalente einer Base binden kann,



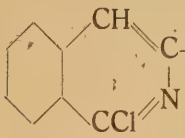
und es ist nicht zweifelhaft, dass die durch den Druck hervorgehobene Gruppe wegen der Nachbarschaft mehrerer Doppelbindungen in alternierender Stellung Träger besonders stark saurer Eigenschaften ist.

Allerdings konnte aus fertigem Homophtalimid und seinem Kaliumsalz mit oder ohne Cyankalium, bisher durch Erhitzen auf 220° keine Kondensation erreicht werden. Durch Abänderung der Versuchsbedingungen könnte dies aber noch gelingen.

Die Unangreifbarkeit des Sticksoffs durch Säuren und Alkalien würde durch eine solche Formel sehr gut erklärt sein.

Leichter kondensiert sich Homophtalimid mit seinen Chlorprodukten, in denen der Sauerstoff ganz oder teilweise durch Chlor ersetzt ist. Von diesen Chlorisochinolinen kann man nach *Gabriel* aus Homophtalimid drei erhalten.

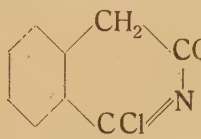
a.) Dichlorisochinolin:



schmp. 122—123°

entsteht beim Erhitzen von Homophtalimid mit 3 Teilen Phosphoroxychlorid während zweier Stunden auf 150—170°. [1])

b.) 1—3 Chloroxyisochinolin:

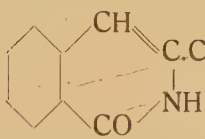


Schmp. 195—197°

als Nebenprodukt bei der Darstellung des vorigen gewonnen. [2])

c.) 1—3 Oxychlorisochinolin:

(3—1 Chloroxyisochinolin).



Schmp. 218—220°

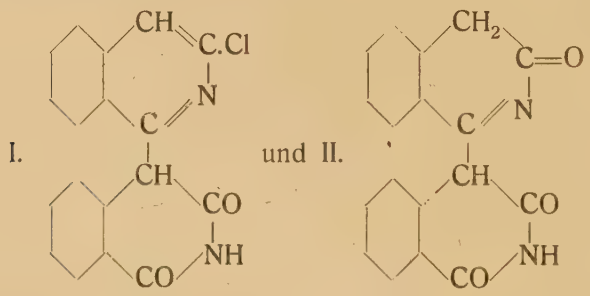
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 1655, 2355.

[2]) „ „ „ „ „ 19, 2355 f.

als Nebenprodukt bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dichlorisochinolin oder durch trockenen Chlorwasserstoff aus dem 1—3 Methoxychlorisochinolin entstehend.[1])

Von diesen 3 Produkten kondensiert sich das Dichlorisochinolin am leichtesten unter Salzsäureaustritt mit Homophtalimid, leicht auch noch das 1—3 Chloroxyderivat (b) nicht aber das (3—1) Chloroxyisochinolin (c). Es ist daher nicht zweifelhaft, dass das in der Stellung 1 befindliche Chloratom das reaktionsfähigere ist und deshalb den beiden Kondensationsprodukten die Formeln:



zukommen. Wie man sieht, ist die Formel II tautomer zu der für die Säure $C_{18}H_{12}O_3N_2$ angenommen; die Substanzen selbst müssten also identisch oder, was aber wenig wahrscheinlich ist, desmotrop, also ineinander umwandelbar sein. Formel I wäre dann die eines Chlorierungsprodukts der Säure $C_{18}H_{12}O_3N_2$. Leider häuften sich an dieser Stelle die experimentellen Schwierigkeiten so sehr, dass nur unter grossem

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 2359 f.

Aufwand vom Material, Zeit und Kosten die letzte Entscheidung erreicht werden könnte. In beiden Fällen: bei der Chlorierung der Säure $C_{18}H_{12}O_3N_2$ und bei der Einwirkung von 1—3 Chloroxyisochinolin auf Homophtalimid konnten die Produkte von dem mit entstandenen, färbenden Verunreinigungen nicht getrennt werden. Zudem ist für das 1—3 Chloroxyisochinolin keine irgend ergiebige Darstellungsmethode bekannt, so dass es nicht möglich ist, die Hindernisse durch einen grösseren Materialaufwand zu überwinden.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Phtalid.

Das Ausgangsmaterial wurde nach der Vorschrift von *J. Wislicenus*[1]) aus Phtalsäureanhydrid durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig dargestellt. Um eine Vergrösserung der Ausbeute an Phtalid zu erzielen, wurde etwas konz. Schwefelsäure zu der Lösung gegeben[2]) um das Zusammenballen des Zinkstaubs zu verhindern. Die Ausbeute wurde jedoch auch hierdurch nicht verbessert. Nach dem Abfiltrieren von den Nebenprodukten wurde die Flüssigkeit mit Soda neutralisiert, das sich ausscheidende Phtalid einigemale ausgewaschen, getrocknet und im Vacuum destilliert, wobei sich jedoch die letzten Anteile zersetzen. Durch Einengen der Mutterlauge lässt sich noch eine beträchtliche Menge gewinnen.[3]) Der Rest

[1]) B. 17, 2. 2178 [1884.]

[2]) Lassar-Cohn, Arbeitsmeth. 1048.

[3]) Das Einengen der Mutterlauge vom Phtalid ist mit etwas Substanzverlusst verbunden, da Phtalid mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

des Mutterlauge wurde im *Hagemann'schen* Extraktionsapparat ausgeäthert und auch hier noch eine kleine Menge Phtalid gewonnen. Die Ausbeuten an Phtalid betrugen 25—35% des Ausgangsmaterials.

Einwirkung von Cyankalium auf Phtalid bei 200°.

12 g Phtalid wurden mit der gleichen Menge Cyankalium 5 Stunden lang auf etwa 230° (Temperatur des Ölbades) erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit kaltem Wasser behandelt, wobei etwa 3,5 g des neuen Kalisalzes zurückblieben. Eine weitere Menge (ca 3 g) fiel beim Neutralisieren der alkalisch reagierenden Mutterlauge aus, die dann beim Ansäuern, wenn die Schmelze kurze Zeit und nicht sehr hoch erhitzt war, Benzylcyanid-o-karbonsäure, nach hohem Erhitzen, z. B. auf 210° aber Homophtalimid ausfallen lässt. In einem solchen Falle waren aus 7 g Phtalid 1,6 g Homophtalimid als Nebenprodukt entstanden.

I. Kapitel.

Versuche mit Benzylcyanid-o-carbonsäure.

I. Verhalten gegen Alkohol und Chlorwasserstoff.

5 g reine Benzylcyanid-o-carbonsäure wurden in der 6 fachen Menge Äthylalkohol gelöst und trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Während des Einleitens scheidet sich Ammoniumchlorid aus. Nach dem Abfiltrieren wurde der grössere Teil des Alkohols abdestilliert, wobei sich ein gelblicher, krystallinischer

Niederschlag bildete, der sich durch den Schmelzpunkt 233° und die Analyse als

Homophtalimid

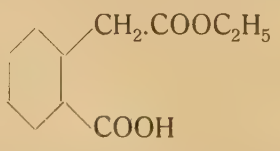
erwies.

Die Ausbeute betrug 1,05 g.

0,1667 g Substanz gaben 0,4112 g CO_2
und 0,0690 g H_2O

berechnet für $C_9H_7O_2N$:	gefunden:
C=67,1	67,3
H= 4,3	4,6
N= 8,7	8,7

Das alkoholische Filtrat vom Homophtalimid hinterliess beim Verdampfen ein braunes Öl, welches durch Destillation im Vacuum gereinigt wurde. Das erste Destillat setzt beim Erkalten Krystalle ab, die unter dem Mikroskop als radial angeordnete, zugespitzte Nadeln erscheinen. Dieser Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert und hatte dann den Schmp. 107—108°. Nach der Analyse ist er der Monoäthylester der Homophtalsäure und zwar nach *Wegscheider* und *Glogau* [1]) der saure Ester von der Konstitutionsformel



welchen bereits *W. Wislicenus* [2]) dargestellt hatte.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. **24**. 949 [1903].
[2]) Ann. 233, 105 [1886].

Analyse:

Berechnet:	Gefunden:
f. $C_{11}H_{12}O^4$	
C 63,4 %	63,3 %
H 5,8 %	5,7 %.

Das ölige Reaktionsprodukt war der Homophtalsäurediäthylester[1]) (Sdp. 289—290°), der die Hauptmenge (3,3 gr) ausmachte.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{16}O_4$	
C 66,1 %	65,6 %
H 6,8 %	6,7 %.

Die Benzylcyanid-o-carbonsäure kann also auf dem gewöhnlichen Wege mit Alkohol und Chlorwasserstoff nicht esterifiziert werden.

2. Natriumsalz der Benzylcyanid-o-carbonsäure.

Um zu den Alkalisalzen dieser Säure zu gelangen, wurde zunächst versucht, die Schmelze von Phtalid mit Cyankali statt mit Wasser mit absolutem Alkohol auszulaugen, um dann durch Verdunsten des Alkohols das Salz zu erhalten. Es zeigte sich jedoch, dass hierbei leicht Verseifung eintritt und, wie die Analyse es beweist, das Kalisalz der Homophtalsäure entsteht.

0,2142 gr Substanz gaben 0,1446 gr K_2SO_4 entsprechend 30,25 % K.

Berechnet für $C_9H_6O_4K_2$: 30,48 % K.

Zur Darstellung des Natriumsalzes der Benzylcyanid-o-carbonsäure wurde nun folgende Methode eingeschlagen:

---

[1]) Gabriel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 2500 [1887].

In eine konc. Lösung von Benzylcyanid-o-carbonsäure in absolutem Alkohol wird die berechnete Menge Natriumäthylat, ebenfalls in alkoholischer Lösung eingetragen. Nach einigem Stehen scheiden sich kleine, zu radialstrahligen Gebilden zusammentretende Krystalle aus, welche aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich; beim Versetzen der wässerigen Lösung mit verdünnter Mineralsäure fällt wieder Benzylcyanid-o-carbonsäure (Schmp. 116°) aus.

3. Umlagerung von Benzylcyanid-o-carbonsäure in Homophtalimid.

5,5 gr reiner Benzylcyanid-o-carbonsäure wurden allmählich auf 180° erhitzt. Bei 116° schmolz die Substanz, färbte sich gelb und nach einiger Zeit trat lebhaftes Aufschäumen der geschmolzenen Reaktionsmasse ein. Bei ca. 170° wurde das Produkt fest. Wird die Temperatur höher gesteigert, so setzen sich an den Wänden des Gefässes grosse, spiessige, farblose Krystalle an, welche bei 233° schmelzen. Das erhaltene, gelbbraun gefärbte, krystallinische Produkt kann aus wenig heissem Eisessig umkrystallisiert werden. Beim Erkalten der Lösung schiessen feine Kryställchen an, die, unter dem Mikroskop betrachtet, prismatische Täfelchen darstellen. Der Körper wurde zwecks Reinigung mehrmals aus heissem Eisessig umkrystallisiert, abgepresst und im Exsicator über Kali getrocknet. Er zeigte den Schmp. 232°. In Alkohol ist der Körper schwer löslich. Beim Abkühlen fallen feine, farblose Nädelchen. In Aether und Benzol ist er unlöslich. Mit Natronlauge tritt Lösung ein. Die

alkalischen, sowie die ammoniakalischen Lösungen zeigen lebhafte, grüne Fluorescenz. Eine andere Reinigungsmethode besteht darin, dass man den Körper in Soda löst und mit Salzsäure aus der Lösung als weisses, krystallinisches Pulver fällt. Der Niederschlag bildet haarfeine Kryställchen, die nach dem Auswaschen mit Wasser den Schmp. 233° zeigen. Die Ausbeute betrug 3,2 gr reinen Produkts. Die Substanz enthält Stickstoff. Die Elementaranalyse ergab für den Körper folgende Zahlen:

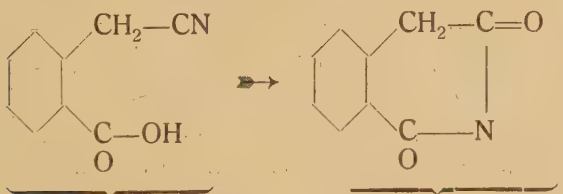
0,1422 gr Substanz gaben bei 23° und 745 mm 10,5 ccm N.

0,2317 gr Substanz gaben bei 25° und 747 mm 17,2 ccm N.

0,1215 gr Substanz gaben bei 20° und 758 mm 8,4 ccm N.

Berechnet für $C_9H_7O_2N$:	Gefunden:
C 67,0 %	67,0 %
H 4,3 %	4,7 %
N 8,7 %	8,7 %.

Der Vorgang besteht also in einer Umlagerung der Bencylcyand-o-carbonsäure in Homophtalimid.



Benezylcyanid-o-carbonsäure Homophtalimid.

Damit ist die völlige Identität des Umlagerungsproduktes der Benzylcyanid-o-carbonsäure mit dem von *Gabriel*[1]) durch Erhitzen von homophtalsaurem Ammonium hergestellten Homophtalimid bewiesen. Das beschriebene Verfahren ist zugleich die einfachste Bereitungsweise für Homophtalimid.

4. Umwandlung von Benzylcyanid-o-carbonsäure in die Säure $C_{18}H_{12}O_3N_2$.

2,5 gr Benzylcyanid-o-carbonsäure, nach der von *W. Wislicenus* dargestellt, wurde einige Zeit auf 200° erhitzt und die Schmelze wie das Reaktionsprodukt von Phtalid und Cyankalium (s. o.) behandelt. Dabei wurde dann das Kaliumsalz in einer Ausbeute von 2 gr und daraus 1,75 gr der Säure $C_{18}H_{12}N_2O_3$ erhalten. Beide zeigten in allen Eigenschaften Übereinstimmung mit der von *W. Wislicenus* angegebenen Beschreibung. Die Säure schmolz bei 245° und wurde in den unten beschriebenen Äthylester vom Schmp. 152—154° übergeführt.

Auch beim Erhitzen des in Abschnitt 2 beschriebenen Natriumsalzes der Benzylcyanid-o-carbonsäure kann man die Säure $C_{18}H_{12}N_2O_3$ darstellen. Man muss zu diesem Zwecke auf eine Temperatur über 230° erhitzen. Die Schmelze löst sich dann nicht mehr ganz in Wasser, sondern hinterlässt das Monokaliumsalz, aus dem durch Umkrystallisieren mittels Eisessig die Säure selbst gewonnen werden kann. Sie war durch längere Berührung mit Eisessig zunächst in das unten erwähnte Essigsäureadditionsprodukt übergegangen und aus diesem dargestellt worden.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges.: **19**, 1655, 2354 [1886].

II. Kapitel.

Versuche mit Homophtalimid.

I. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Homophtalimid.

Erhitzt man molekulare Mengen Homophtalimid und Phenylhydrazin einige Zeit auf ca. 140—150°, so tritt unter Gasentwicklung allmähliche Erstarrung des zuerst flüssigen Reaktionsproduktes ein. Es entwickelt sich dabei Ammoniak, wodurch die zähflüssige Reaktionsmasse starke Blasen wirft. Der Endpunkt der Reaktion ist am Aufhören der Gasentwicklung, sowie am allmählichen Erstarren der flüssigen Masse zu erkennen. Die braun gefärbte, krystallinische Schmelze liefert beim Umkrystallisieren aus Eisessig einen zunächst goldgelb gefärbten, in seidenglänzenden Nädelchen krystallisierenden Körper, der nach öfterem Umkrystallisieren nur noch schwach gelb gefärbt war und einen sehr hohen Schmp. zeigte (über 275°). Mit konz. Schwefelsäure nimmt die Lösung des Körpers eine prächtig carminrote Färbung an; auf Zusatz von Kaliumbichromat zur Lösung schlägt die Farbe in Blau um. Mit Eisenchlorid und konz. Schwefelsäure trat an Stelle der roten eine olivbraune Färbung.

Beim Erhitzen im Luftstrome sublimiert die Substanz in langen, farblosen Nadeln. Der Körper löst sich etwas in Alkohol; in Benzol und Äther ist er unlöslich. Aus Eisessig lässt er sich umkrystallisieren. Die essigsaure Lösung zeigt blaue Fluorescenz. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1445 gr Substanz gaben 0,3772 gr CO_2 und 0,0661 gr H_2O.

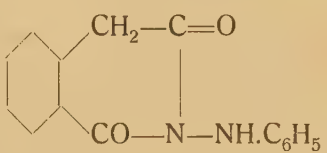
II. 0,1174 gr Substanz gaben 0,3080 gr CO_2 und 0,0496 gr H_2O.

III. 0,1300 gr Substanz gaben 0,3400 gr CO_2 und 0,0557 gr H_2O.

IV. 0,1159 gr Substanz gaben bei 23° und 732 mm 11,6 ccm N.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
C 71,4	C 71,2 71,5 71,3
H 4,8	H 4,2 4,5 4,7
N 11,1	N 10,9.

Im Homophtalimid wird also das flüchtigere Ammoniak durch Phenylhydrazin ausgetrieben und es ist nach Analogie dieser vielfach beobachteten Reaktion nicht zweifelhaft, dass dem Körper die folgende Konstitutionsformel zuzuerteilen ist:



Dasselbe Produkt kann man auch aus der Homophtalsäure erhalten. Molekulare Mengen dieser Säure und Phenylhydrazin werden auf ca. 150° erhitzt. Die Reaktion beginnt bei ca. 120° und es macht sich in der flüssigen Masse Gasentwicklung bemerkbar. Die Reaktion ist beendet, sobald keine Blasen aus der dunkel gefärbten, flüssigen Masse mehr aufsteigen. Durch Umkrystallisieren der braunen, krystallinisch erstarrten Schmelze aus heissem Eisessig erhält man einen in Nädelchen krystallisierenden Körper, welche

denselben Habitus wie diejenigen des Homophtalimidhydrazids aufweisen. Schmp. über 285°.

Durch öfteres Umkrystallisieren wird der Körper fast farblos erhalten. Er zeigt dieselben Löslichkeiten wie das Homophtalimidhydrazid und liefert mit konz. Schwefelsäure und Kaliumbichromat die charakteristische Blaufärbung. Die Elementaranalyse bestätigt die Identität dieses Körpers mit dem Homophtalimidhydrazon, wie folgende Zahlen beweisen:

0,0995 gr Substanz gaben bei 23° und 724 mm 10,4 ccm N.

0,1031 gr Substanz gaben 0,2691 gr CO_2 und 0,0445 gr H_2O.

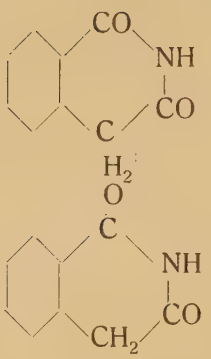
Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
C 71,4	71,2
H 4,8	4,5
N 11,1	11,1

2. Kondensationsversuche mit Homophtalimid.

Wie im theoretischen Teil auseinandergesetzt worden ist, ist die *Wislicenus*'sche Säure $C_{18}H_{12}O_3N_2$ als Kondensationsprodukt zweier Homophtalimidmolekule aufzufassen.

Dass die Methengruppe dieses Körpers sehr zu Kondensationen geneigt, hat bereits *Gabriel*[1]) gezeigt, indem er beim Erhitzen mit Benzaldehyd das Benzalhomophtalimid erhielt. Mit dieser Methengruppe müsste nun eine Carbonylgruppe des zweitzn Molekuls unter Wasserabspaltung in Reaktion treten:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 1204 [1886].



Um die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe zu prüfen, wurde Homophtalimid mit Benzylcyanid zum Sieden erhitzt, jedoch ohne Erfolg, der auch beim Erhitzen mit Benzylcyanid-o-carbonsäure ausblieb. Es ist deshalb auch nicht auffallend, wenn es nicht gelang, 2 Molekule Homophtalimid zu kondensieren. Der Versuch wurde bei Gegenwart von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung oder durch Verschmelzen mit Cyankalium bei 220° angestellt. In letzterem Falle konnte durch Umkrystallisieren der braunen Schmelze aus Alkohol das Kaliumsalz des Homophtalimids in farblosen, feinen Nädelchen erhalten werden, die sich in Wasser mit der charakteristischen, grünen Fluorescenz auflösen.

a) Dichlorisochinolin.

Leicht kondensiert sich dagegen Dichlorisochinolin (nach *Gabriel*'s Angaben bereitet [s. theoret. Teil]) mit Homophtalimid. Beim Erhitzen eines innigen Gemenges in molekularen Mengen tritt bei ca. 160—170° Salzsäureabspaltung ein, was sich sowohl durch blasiges Auftreiben der geschmolzenen Reaktionsmasse, als auch

am Geruch der Dämpfe und ihrem Verhalten zu Silbernitratlösung nachweisen liess. Nachdem das Gemenge unter zeitweiligem Umrühren auf oben angegebener Temperatur erhalten wurde, trat allmählich Erstarren der vorher flüssigen Reaktionsmasse ein. Am Aufhören der Gasentwicklung ist dann das Ende der Reaktion zu erkennen. Das feste, braungefärbte Reaktionsprodukt wurde mit heissem Eisessig versetzt, wobei Alles in Lösung ging. Beim Erkalten der Flüssigkeit fällt ein fast farbloser, amorpher Körper aus, welcher durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig ganz farblos erhalten werden konnte. Aus verdünnter essigsaurer Lösung krystallisiert der Körper in miskroskopisch feinen Härchen. In der rot gefärbten Mutterlauge bleibt noch ein beträchtlicher Teil gelöst. Auf Zusatz von Wasser fällt der Rest der Substanz farblos aus.

Schmp. 273—275° (aus Eisessig mehrmals umkrystallisiert).

Die Substanz sublimiert beim Erhitzen etwas. Sie ist in ziemlich viel Alkohol mit gelber Farbe löslich und krystallisiert beim Erkalten der Flüssigkeit wieder farblos aus. Unter dem Mikroskop betrachtet, bildet das Produkt langverzweigte, haarförmige Gebilde. Aus Benzol erhält man den Körper in miskroskopisch feinen Nädelchen krystallisiert, welche zu charakteristischen, radialstrahligen Aggregaten vereinigt sind. In Äther ist die Substanz unlöslich.

Beim Erwärmen des Körpers mit verdünnter Natronlauge tritt unter Gelbfärbung der Flüssigkeit Lösung ein. Beim Erkalten derselben schiessen feine, goldgelbe, glänzende Kryställchen an, welche mikros-

kopisch kleine, kurze prismatische Stäbchen sind. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol entstehen radialstrahlige Aggregate, welche den oben angegebenen nicht unähnlich sind. Der Körper enthält Natrium und Chlor. In heissem Wasser löst er sich mit gelber Farbe auf. Auf Zusatz von verdünnten Mineralsäuren fällt die ursprüngliche Substanz farblos aus, deren Schmp. wieder 275—276° ist.

Die Elementaranalyse des Kondensationsproduktes ergab folgende Zahlen:

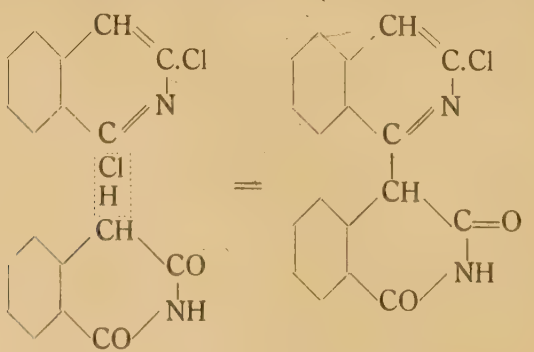
0,1170 gr Substanz gaben 0,2490 gr CO_2 und 0,0426 gr H_2O.

0,1122 gr Substanz gaben bei 19° und 745 mm 8,6 ccm N.

0,1195 gr Substanz gaben 0,0518 gr AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{11}N_2O_2Cl$:	Gefunden:
C 67,0	66,9
H 3,4	3,6
N 8,7	8,7
Cl 11,0	10,7.

Es ist also Kondensation eingetreten unter Austritt eines Molekuls Salzsäure (s. auch theoret. Teil).



Die Analyse des Natriumsalzes des Kondensationsproduktes ergab folgende Zahlen:

0,0867 gr Substanz gaben 0,0340 gr AgCl entspr. 9,7 % Cl.

Berechnet für $C_{18}H_{10}N_2O_2ClNa$: Cl 10,3.

Kochen mit Natronlauge scheint den Körper nicht zu verändern.

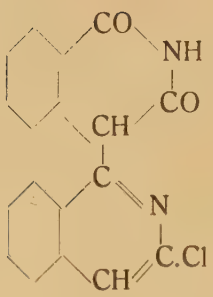
b) 1—3 Monochloroxyisochinolin.

Dieser Körper wird nach *Gabriel*[1]) als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dichlorisochinolin in sehr geringer Ausbeute erhalten (aus 8 gr Homophtalimid 0,9 gr Monochloroxyisochinolin). Die Versuche, durch Variierung der Mengenverhältnisse von Phosphoroxychlorid zu Homophtalimid für die Bildung des Körpers günstigere Verhältnisse zu schaffen, hatten keinen Erfolg.

Es wurde zunächst statt der von *Gabriel* angegebenen Menge Phosphoroxychlorid die berechnete Menge (1 Mol.) zugegeben und die Temperatur blos bis 145° gesteigert. Es zeigte sich hierbei, dass wohl die Ausbeute an Dichlorprodukt verbessert wurde, dagegen kein Monooxychlorisochinolin entstand. Aus 1 gr Homophtalimid entstanden 0,7 gr Dichlorisochinolin. Wird Homophtalimid mit der Hälfte der molekularen Menge Phosphoroxychlorid erhitzt, so verbindet sich das überschüssige Homophtalimid mit dem bereits gebildeten Dichlorisochinolin zu dem eben beschriebenen Kondensationsprodukt:

---

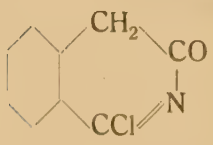
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 456.



Ausserdem ist noch überschüssiges Homophtalimid und Dichlorisochinolin vorhanden. Die Identität dieses Kondensationsproduktes mit dem durch Zusammenschmelzen von Homophtalimid und Dichlorisochinolin erhaltenen Produkt konnte an der Bildung des gelben Natriumsalzes, dem Schmp. 270—275° nachgewiesen werden.

Um aus dem Dichlorisochinolin, welches nach *Gabriel* in ziemlich guter Ausbeute durch Chlorierung von Homophtalimid mit der 3fachen Menge Phosphoroxychlorid erhalten wird, eventuel das Monochloroxyisochinolin zu erhalten, wurde das Dichlorprodukt mit Wasser und auch mit verdünnter Natronlauge in Digestionsröhren mehrere Stunden auf ca 120° erhitzt. Es fand jedoch keine Einwirkung statt.

Kondensation von 1—3 Monochloroxyisochinolin mit Homophtalimid.

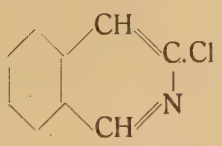


1—3 Monochloroxyisochinolin.

0,17 gr Monochloroxyisochinolin wurden mit der berechnete Menge (1 Mol) Homophtalimid im Rohr auf ca 225° erhitzt. Bei 210° trat eine Gasentwicklung ein und aus der sich aufblähenden Masse entwichen Salzsäuredämpfe. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die stark dunkel gefärbte Masse gepulvert und mit Alkohol erwärmt, wobei Alles mit roter Farbe in Lösung ging. Auf Wasserzusatz fiel ein rotes amorphes Pulver aus. Dasselbe löste sich leicht in Eisessig, nicht in Benzol. Von Kalilauge wird es mit gelber Farbe aufgenommen, durch Säuren aber wieder als roter Niederschlag gefärbt. Eine weitere Reinigung, namentlich die Befreiung von der rotfärbenden Verunreinigung misslang in Folge des leider nicht zu behebenden Materialmangels. Der Schmp. des unreinen Produktes war sehr unscharf und lag zwischen 230—250°, näherte sich also dem der Säure $C_{18}H_{12}O_3N_2$.

c) 1—3 Oxychlorisochinolin.

Dieses Isomere des 1—3 Produktes



wird nach *Gabriel*[1]) aus dem Dichlorisochinolin durch Methylierung desselben und darauffolgende Abspaltung der Methoxylgruppe im Salzsäurestrom erhalten.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19 b, 2360.

0,13 gr Monochloroxyisochinolin wurden mit 0,12 gr Homophtalimid 3 Stunden lang auf 220° erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die geschmolzene Masse zu dunkelgefärbten Krystallen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol konnte jedoch unverändertes Homophtalimid, sowie 1—3 Monochloroxyisochinolin wieder gewonnen werden. Es fand also keine Einwirkung statt.

III. Kapitel.

Versuche mit der Säure $C_{18}H_{12}O_3N_2$.

1. Verhalten beim Erhitzen.

Die von *W. Wislicenus* bereits beschriebene Säure (vergl. Ann. 233, 112) schmilzt unter Zersetzung unscharf bei 245°. Bei dieser Temperatur erfolgt eine allmähliche Zersetzung unter Braunfärbung und schwachem Aufblähen. Da es für die Frage, ob eine ächte Carbonsäure vorliegt, von Wichtigkeit war, eine eventuelle Kohlendioxydabspaltung zu konstatieren, so wurden 2,48 gr der Substanz 3 Stunden lang auf ca 240° erhitzt, wobei die oben erwähnten Erscheinungen eintraten. Vorgelegtes Barytwasser trübte sich etwas, doch hatte die Substanz um 0,02 g an Gewicht eingebüsst. Kohlendioxyd war also nicht in wesentlicher Menge abgespalten worden.

2. Einwirkung von Eisessig.

Die Säure $C_{18}H_{12}O_3N_2$ lagert bei gewöhnlicher Temperatur Essigsäure an. Die Beobachtung wurde

Gelegentlich des Umkrystallisierens aus Eisessig gemacht. Beim Abkühlen der heissen Lösung scheidet sich zuerst unveränderte Säure in Flocken haarfeiner Krystallnädelchen ab. Nach längerem Stehen in der Mutterlauge verwandelt sich die erste Ausscheidung in deutliche prismatische Kryställchen, welche beim Erhitzen Essigsäure abgeben, die man auch bei kleinen Proben durch den Geruch leicht wahrnehmen kann. Man findet desshalb bei weiterem Erhitzen denselben Schmp. (ca 245°) wie bei der freien Säure.

I. 0,2911 gr Substanz gaben 0,2911 gr CO_2 und 0,0446 gr H_2O.

II. 0,1070 gr Substanz gaben 0,2346 gr CO_2 und 0,0440 gr H_2O.

III. 0,1012 gr Substanz gaben 0,2346 gr CO_2 und 0,0440 gr H_2O.

IV. 0,1022 gr Substanz gaben bei 23° und 725 mm 7,2 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:	
f. $C_{20}H_{16}O_5N_2$	I.	II.
C 65,9	65,9	65,6
H 4,4	4,8	4,1
N 7,7	7,7	7,6

3. Ammonsalz.

0,5 gr Säure wurden in überschüssigem Ammoniakwasser gelöst. Die gelbe, grün fluorescierende Lösung scheidet bei Erkalten das Ammonsalz in Form feiner, verfilzter Härchen wieder aus. Das Ammoniak spaltet sich sehr leicht wieder ab, so dass das Salz in einer Ammoniakatmosphäre getrocknet wurde. Zu

diesem Zwecke wurde in den Exsikator Kali gestellt, auf welches Salmiak gestreut war. Als Schmelzpunkt findet man, vermöge der Abspaltung des Ammoniaks wieder den der freien Säure (ca 245°). Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,2210 gr Substanz gaben bei 22° und 735 mm 26,4 ccm N.

0,1040 gr Substanz gaben 0,2565 gr CO_2 und 0,0445 gr H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{15}O_3N_3$:	Gefunden:
C 67,3	67,2
H 4,7	4,7
N 13,1	13,0

Es wurde hierauf versucht, aus dem Ammoniaksalz Wasser abzuspalten. Zu diesem Zecke wurden 0,4 gr des Salzes in einer Ammoniakatmosphäre bis auf ca. 240° erhitzt, ohne dass dabei jedoch eine Veränderung der Substanz eintrat. Durch Umkrystallisieren des Produktes aus Eisessig hinterblieb wieder die Säure $C_{18}H_{12}O_3N_2$. Beim Erhitzen des Rückstandes über den Schmelzpunkt der Säure trat Ammoniakentwicklung ein. Es ist also auf diesem Wege kein Carbonsäureamid entstanden.

4. Oxydation mittels Kaliumpermanganat.

Die heisse, wässerige Lösung des Kalisalzes $C_{18}H_{11}O_3N_2K$ wurde so lange mit Kaliumpermanganat versetzt, bis eine bleibende Rotfärbung der Flüssigkeit eintrat. Die vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrierte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure

versetzt, wodurch keine Fällung eintrat. Beim Ausäthern der Flüssigkeit und Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein farbloser Körper, welcher in Nädelchen krystallisiert und den Schmelzpunkt 183° hat. Eine Schmelze dieser Substanz mit Resorcin ergab Fluoresceïn und somit das Resultat, dass Phtalsäure vorliegt.

5. Äthyläther $C_{18}H_{11}O_3N_2(C_2H_5)$.

Die Säure $C_{18}H_{12}O_3N_2$ geht bei anhaltendem Erwärmen mit Alkohol und fortwährendem Einleiten von Salzsäuregas in Lösung. Es ist dazu aber ein grosser Ueberschuss von Alkohol nötig. Beim Eindampfen der Lösung scheiden sich kleine, zu haarförmigen Gebilden vereinigte, farblose Nädelchen aus. Durch Umkrystallisieren derselben aus verdünnter, alkoholischer Lösung, worin der Körper schwer löslich ist, wurde er in ziemlich derben Krystallen erhalten, welche prismatischen Habitus zeigten. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisierten Substanz liegt bei 152—154°. Die Elementaranalyse lieferte sehr schwankende Zahlen, da die Substanz offenbar nicht leicht zu reinigen war. Eine der beststimmenden Analysen war die nachstehende:

0,1134 gr Substanz gaben 0,2981 gr CO_2 und 0,0538 gr H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_3N_2$:	Gefunden:
C 72.3%	71.6%
H 4.8 „	5.3 „
N 8.4 „	8.6 „

Die Ausbeute betrug bei 0,4 gr angewandter Säure 0,5 gr Ester.

Bestimmung des Molekulargewichtes.

0,1290 gr. Substanz wurden in 20.4328 gr Benzol gelöst.

Die Depression betrug:

$$\Delta = 0{,}10$$

daraus berechnet sich

m = 316 m (theoretisch) 334,18.

Der Ester kann ohne Veränderung auf 220° erhitzt werden. Durch Kochen mit Natronlauge wird er verseift.

6. Methyläther $C_{18}H_{11}O_3N_2(CH_3)$

2 gr der Säure wurden in der ca 20fachen Menge trockenen Methylalkohols suspendiert und in die heisse Flüssigkeit Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, dann unter fortwährendem Einleiten erkalten lassen. Durch abwechslungsweises Erwärmen und Erkaltenlassen unter Einleiten von Chlorwasserstoffgas liess sich schliesslich völlige Lösung erreichen. Die erkaltete Lösung schied farblose, feine Krystallnädelchen aus, die zu strahlenförmigen Aggregaten vereinigt waren. Aus den Mutterlaugen konnten durch Verdunstung noch weitere Mengen gewonnen werden. Der aus Methylalkohol umkrystallisierte Körper schmilzt zwischen 162—165°; er löst sich leicht in Äthylalkohol, schwerer in Methylalkohol. In Äther ist er sehr schwer, in Benzol leicht löslich. Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_3N_2$

C	71.7%	71.5%
H	4.4 „	4.6 „
N	8.8 „	9.0 „

Bestimmung des Molekulargewichtes.

0,2002 gr Substanz wurden in 19,7789 gr Benzol gelöst.

Die Depression betrug

$$\Delta = 0{,}17$$

daraus berechnet:

$$m = 298 \quad m \text{ (theoretisch)} = 320{,}16.$$

Auch dieser Ester kann auf 220° erhitzt werden ohne dass er eine Veränderung erleidet. Durch Natronlauge wird er beim Kochen verseift und gibt so die Säure $C_{18}H_{12}O_3N_2$ zurück.

Aus dem Silbersalz der Säure, welches nach den Angaben von *W. Wislicenus*[1]) durch Fällen der heissen, wässerigen Lösung der Säure mit Silbernitrat hergestellt wurde, konnte der Methylester dargestellt werden. Das Silbersalz wurde nach scharfem Trocknen mit der berechnenten Menge Jodmethyl auf dem Wasserbade erhitzt, nach einiger Zeit heiss filtriert und das resultierende Jodsilber mehrmals mit heissem Methylalkohol ausgewaschen. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert der Ester in feinen Härchen aus, die sich mit dem aus Salzsäure und Alkohol erhaltenen Produkt als indentisch erwiesen, wie der Schmelzpunkt 162—163°, sowie die Verbrennungszahlen es beweisen. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,1279 gr Substanz gaben 0,3339 gr CO_2 und 0,0526 gr H_2O.

---

[1]) Ann. 233 111.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{19}H_{14}O_3N_2$	
C 71,7%	71,2%
H 4,4 „	4,6%
N 8,8 „	

Anhang.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid.

Als bestes Chlorierungsmittel hat sich nach zahlreichen Versuchen das auch von *Gabriel* zur Chlorierung des Homophtalimids benutzte Phosphoroxychlorid erwiesen.

0,5 gr der Säure $C_{18}H_{12}O_3N_2$ wurden im Rohr mit einem Überschuss von Phosphoroxychlorid versetzt und allmählich auf 170° längere Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die rot gefärbte Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen. Es fielen 0,6 gr eines dunkel gefärbten Niederschlages aus, der chlorhaltig war, sich aber in Folge seiner Unlöslichkeit nicht umkrystallisieren lässt.

Nitrierung.

2 gr der Säure wurden in konz. Schwefelsäure gelöst (Lösung zeigt blaue Fluorescenz) und tropfenweise Salpetersäure zugesetzt, wobei sich die Flüssigkeit intensiv carminrot färbt. Nach einigem Stehen wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, wobei ein amorpher, gelber Niederschlag entstand. Die Ausbeute betrug 2,2 gr. Zur Reindarstellung wurde der Körper in heissem Eisessig gelöst, wobei sich etwas nitrose Dämpfe entwickelten. Aus der mit Wasser

bis zur eintretenden Trübung versetzten und dann erwärmten Lösung fiel beim Erkalten ein körniger, gelber Niederschlag aus, dessen Schmelzpunkt über 270° liegt. In verdünnter Natronlauge löst sich die gelbe Substanz mit schwarzgrüner Farbe.[1])

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Phenylhydrazin wirkt bei 160° unter Bildung von Wasser, Ammoniak und Anilin ein. Das braune, schmierige Reaktionsprodukt hinterlässt beim Waschen mit kaltem Alkohol eine farblose Substanz mit dem Schmp. 238°. Beim Erhitzen des Produkts für sich entwickelte sich Ammoniak.

I. 0,1579 gr Subst. gab. b. 19° u. 730 mm: 14,2 ccm N.
II. 0,1176 „ „ „ „ „ „ „ „ 10,8 „ „
III. 0,1471 „ „ „ 0,3667 gr CO_2
und 0,0609 „ H_2O.
IV. 0,1663 „ „ gab. 0,4133 „ CO_2
und 0,0641 „ H_2O.

	I.	II.
C	67,9	67,8
H	4,6	4,4
N	9,9	9,9.

---

[1]) Die Analysen ergaben folgende Zahlen:
0,1189 gr Substanz gaben 0,2244 gr CO_2 und 0,0300 gr H_2O.
0,1663 „ „ „ 0,3163 „ CO_2 „ 0,0360 „ H_2O.
0,1070 „ „ „ bei 22° und 736 mm 12,2 ccm N.

	I.	II.
C	51,47 %	51,86 %
H	2,77 „	2,40 „
N	12,50 „	

Da der Versuch nicht fortgesetzt wurde, soll kein Versuch gemacht werden, diese Zahlen zu deuten.

Bromierung.

Die Säure färbte sich, im Exsicator neben Brom gestellt, rotbraun. Bei längerem Stehen an der Luft verschwindet diese Farbe jedoch wieder. Das Produkt wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Es wurde eine geringe Menge eines farblosen, in kleinen Nädelchen krystallisierenden Körpers I erhalten, welcher den Schmp. 279—280° zeigte. Ein anderer Teil II zeigte den Schmp. 257°. Die Brombestimmungen lieferten folgende Zahlen:

I. 17,93 % Br. Schmp. 257°.
II. 15,88 „ „ „ 279—280°.